

УДК 543.06

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА, ЛЕГИРУЮЩИХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕРЕБРЯННЫХ СПЛАВАХ И АФФИНИРОВАННОМ СЕРЕБРЕ

А.Конье, С.Веласкез, С.Г.Шагланова*

Jobin Yvon S.A.S.

16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex, France

*ЗАО «Найтек Инструментс»

127566, Россия, Москва, Алтуфьевское шоссе, 44, Бизнес центр «Альтеза»

nytek@nytek.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

В данной методике рассматривается определение основного компонента (Ag), легирующих примесей (Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Sn, Zn) и микропримесей (As, Bi, Co, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Te, Zn).

Ключевые слова: серебро, серебряные сплавы, спектрометр высокого разрешения

Агнес Конье – менеджер фирмы Jobin Yvon S.A.S., Horiba Group Longjumeau, France.

Себастьян Веласкез – инженер фирмы Jobin Yvon S.A.S., Horiba Group Longjumeau, France.

Шагланова Светлана Геннадьевна – технический консультант ЗАО «Найтек Инструментс»

Введение

Анализ элементного состава растворов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Азотнокислые растворы проб распыляли в аргоновую плазму, где происходили процессы атомизации, ионизации и возбуждения спектров элементов. Измеряли интенсивность света, излучаемого при переходе атомов и ионов в основное состояние. Каждый элемент излучает на определенных длинах волн, и эти спектры излучения используются для количественного анализа после градуировки.

Выбор длин волн в данной матрице проводили либо с использованием функции «Профиль» (просмотр профилей спектральных линий определяемых элементов и фона рядом с линиями) либо программного обеспечения WinIMAGE, позволяющего сделать скоростную полуколичественную оценку содержания элементов в пробе путем суперпозиции спектров примесных элементов и матрицы.

Анализ серебра: определение основного компонента и легирующих примесей

Пробоподготовка

Пробы готовили из расчета 1 г/дм³ или 2 г/дм³

по серебру (содержание основного компонента – серебра - нормировали к 100 %) растворением в 68% HNO_3 и последующим разбавлением до конечной концентрации 1,5% по HNO_3 .

Смешанные стандартные растворы готовили из одноэлементных растворов производства Spex (www.certiprep.com). Растворы доводили до метки деионизованной водой. Определение легирующих и примесных элементов проводилось с использованием градуировки по «простым» (без до-

бавки основного вещества) стандартным раствором, так как проведение корректировки между пробами и градуировочными растворами, в зависимости от состава матрицы, не потребовалось.

Градуировка и режим анализа

Растворы, применяемые для градуировки, представлены в табл. 1. Для построения градуировочных графиков по Cu и Zn использовали взвешенную регрессию.

Таблица 1

Концентрация растворов для градуировки, мг/дм³

Элемент	Станд. 0	Станд. 1	Станд. 2	Станд. 3	Станд. 4	Станд. 5	Станд. 6	Станд. 7
Ag	0	0	0	0	55	0	0	100
Cd	0	0,6	0	0	0	0	0	0
Cu	0	0,05	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0,01	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0,18	0	0	0	0	0
Ni	0	0,01	0,17	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0	2	0	0	0	0
Zn	0	0,01	0	22	1	2	25	0

Анализировали растворы шести образцов. Масса навески, объем и разбавление указаны в табл. 2. Сумму определяемых элементов нормировали к 100 %.

Таблица 2

Навеска, объем и разбавление образцов

Образец	Масса, г	Объем, см ³	Разбавление
1	0,10500	50	1:20
2	0,11320	100	1:10
3	0,11078	50	1:20
4	0,10500	50	1:20
5	0,11320	100	1:10
6	0,11078	50	1:20

Условия измерений

Технические параметры приведены в табл. 3–5. Условия проведения измерений и выбор длин волн представлены в табл. 6.

Таблица 3

Параметры спектрометра ULTIMA-2

Оптическая схема	Черни-Турнера
Фокусное расстояние	1 м
Переменная дисперсия	Есть
Продувка азотом	Есть
Решетка	2400 штр./мм
Спектральный порядок	2

Таблица 4

Параметры генератора

Тип генератора	Твердотельный
Наблюдение	Радиальное
Частота	40,68 МГц
Контроль расхода газа	Компьютерный
Контроль перистальтического насоса	Компьютерный
Охлаждение	Воздушное

Таблица 5

Рабочие параметры спектрометра

Мощность генератора	1100 Вт
Расход плазмообразующего газа	12 л/мин
Расход вспомогательного газа	0 л/мин
Расход оболочечного газа	0,2 л/мин
Расход распыляющего газа	0,57 л/мин при 2,84 атм.
Расход пробы	1 мл/мин
Тип распылителя	Мейнхарда, КЗ
Тип распылительной камеры	Циклоническая
Увлажнитель аргона	Нет
Диаметр трубки инжектора, мм	3

Таблица 6

Длины волн и условия проведения измерений

Элемент	Длина волны, нм	Точки измерения	Точка вычисления	Экспозиция, с	Входная щель, мкм	Выходная щель, мкм	Шаг, нм	Режим измерения
Ag	328.068	1	1	4.0	22	80	0.002	Max
Cd	214.438	5	1	0.5	22	15	0.002	Max
Cu	324.754	5	1	1.0	22	15	0.003	Max
Fe	259.940	5	1	0.5	22	15	0.002	Max
Mg	285.213	5	1	0.5	22	15	0.002	Max
Ni	231.604	5	1	1.0	22	15	0.002	Max
Sn	189.989	5	1	0.5	22	15	0.002	Max
Zn	206.200	5	1	1.0	22	15	0.002	Max

Результаты

Шесть образцов были проанализированы и результаты сравнены с результатами, полученными

ми в лаборатории контроля качества (в % с учетом навески, объема и разбавления), которые в табл. 7, 8 и 9 представлены как «Контрольные результаты».

Таблица 7

Результаты анализа

Элемент	Образец 1			Образец 2		
	Измеренная концентрация, % мас.	СКО, %	Контрольный результат, % мас.	Измеренная концентрация, % мас.	СКО, %	Контрольный результат, % мас.
Ag	99,18	0,58	99,33	91,18	0,37	90,6
Cd	0,665	0,44	0,61	8,46	1,9	9,1
Cu	0,071	1,3	0,055	0,0674	1,15	0,05
Fe	0,236	2,45	-	0,014	4,48	-
Ni	-	-	-	0,224	0,52	0,195
Zn	0,0117	1,62	-	0,0361	0,75	-

Примечание: прочерк – нет данных.

Таблица 8

Результаты анализа образцов

Образец 3				Образец 4			
Элемент	Измеренная концентрация, % мас.	СКО, %	Контрольный результат, % мас.	Элемент	Измеренная концентрация, % мас.	СКО, %	Контрольный результат, % мас.
Ag	99,63	0,29	99,86	Ag	54,4	0,16	54,1
Cd	0,0401	0,18	-	Cu	21,77	0,22	22
Cu	0,0285	1,55	-	Fe	0,0182	1,68	-
Fe	0,125	0,86	-	Mg	0,00242	5,83	-
Ni	0,148	0,35	0,13	Ni	0,00939	0,44	-
Zn	0,0162	4,45	-	Sn	1,67	3,22	1,97
				Zn	22,02	1,15	21,89

Примечание: прочерк – нет данных.

Таблица 9

Результаты анализа образцов

Образец 5				Образец 6			
Элемент	Измеренная концентрация, % мас.	СКО, %	Контрольный результат, % мас.	Элемент	Измеренная концентрация, % мас.	СКО, %	Контрольный результат, % мас.
Ag	99,57	0,28	99,69	Ag	99,37	0,6	99,3
Cu	0,00807	3,7	-	Cu	0,51	1,41	0,498
Fe	0,0103	2,06	-	Fe	0,0173	2,31	-
Mg	0,198	0,78	0,174	Mg	0,0037	5,7	-
Ni	0,138	2,72	0,13	Ni	0,0135	2,32	-
Zn	0,034	1,78	-	Zn	0,0356	0,71	-

Примечание: прочерк – нет данных.

Выводы

Результаты показывают возможность измерения основного компонента и легирующих элементов в серебре и серебряных сплавах. Благодаря высокой стабильности и чувствительности спектрометра JY ULTIMA-2 получены значения, близкие к ожидаемым даже при высоких факторах разбавления. Требуемая аналитическая точность обеспечена без использования внутреннего стандарта и дополнительного монохроматора, позволяющего одновременно измерять анализируемые элементы и внутренний стандарт.

Анализ серебра: определение микропримесей

Пробоподготовка

Количество поступившего для проведения испытаний аттестованного стандартного образца аффинированного серебра – 2 г. Для того, чтобы сделать 2 параллельных измерения, образец был разделен на 2 части. Масса навески первого образца составила – 0,982 г, второго – 1,106 г.

Перед растворением пробы очищали от повер-

хностного загрязнения кипячением в HCl (1:1) в течение 10 мин. Затем тщательно промывали деионизованной водой.

Каждую навеску образца помещали в стакан и добавляли 2,5 см³ азотной кислоты. Нагревали примерно до 100°С на плите в течение 10 минут под часовыми стеклами. Когда образец растворился, охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили в мерные колбы объемом 20 см³, затем доводили до метки деионизованной водой.

Примечание. Такой способ растворения не применим для анализа элементов-примесей, нерастворимых в азотной кислоте (Au и Rh).

Градуировка и режим анализа

Концентрации градуировочных растворов представлены в табл. 10. Данные растворы были приготовлены из стандартных растворов Spex с концентрацией 1 г/дм³ разбавлением 10% азотной кислотой. Все калибровочные кривые линейны (уравнение первого порядка) с коэффициентом корреляции $r > 0,999$.

Таблица 10

Концентрация растворов для градуировки, мг/дм³

Элемент	Стандарт 0	Стандарт 1	Стандарт 2	Стандарт 3
As	0	0,04	0,16	0,20
Bi	0	0,02	0,16	0,22
Co	0	0,04	0,16	0,20
Cu	0	0,04	0,16	0,20
Mn	0	0,04	0,16	0,20
Pb	0	0,04	0,16	0,20
Pd	0	0,04	0,16	0,20
Pt	0	0,04	0,16	0,20
Sb	0	0,04	0,16	0,20
Te	0	0,04	0,16	0,20
Zn	0	0,04	0,16	0,20

Калибровка была выполнена в трех экспозициях. Каждая проба также была проанализирована в трех экспозициях. Примеры градуировоч-

ных кривых показаны на рис. 1-4, профили аналитических линий - на рис. 5-7.

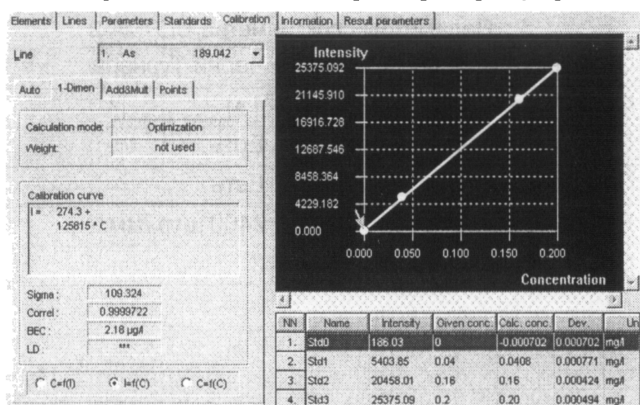


Рис.1. Градуировочный график для As по линии 189,042 нм: 0; 0,04; 0,16; 0,20 мг/дм³

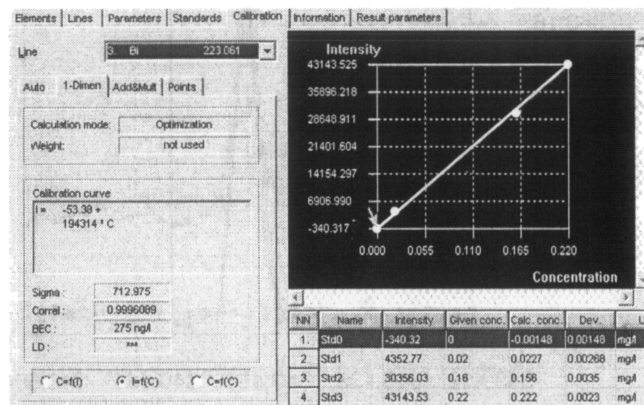


Рис.2. Градуировочный график для Bi по линии 223,061 нм: 0; 0,02; 0,16; 0,22 мг/дм³

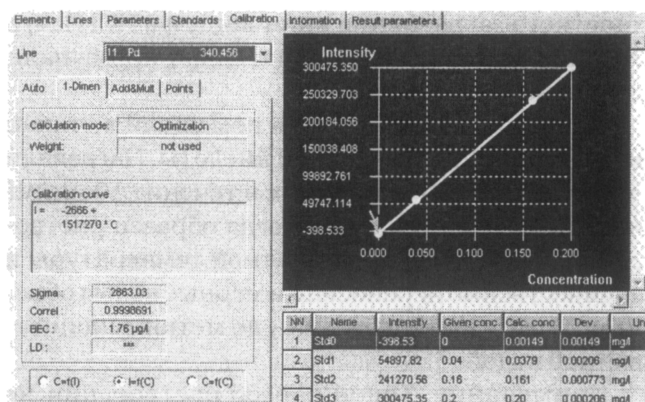


Рис.3. Градуировочный график для Pd по линии 340,458 нм: 0; 0,04; 0,16; 0,20 мг/дм³

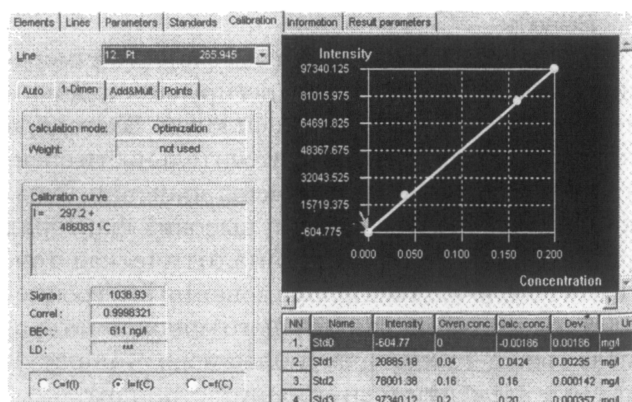


Рис.4. Градуировочный график для Те по линии 214,281 нм: 0; 0,04; 0,16; 0,20 мг/дм³

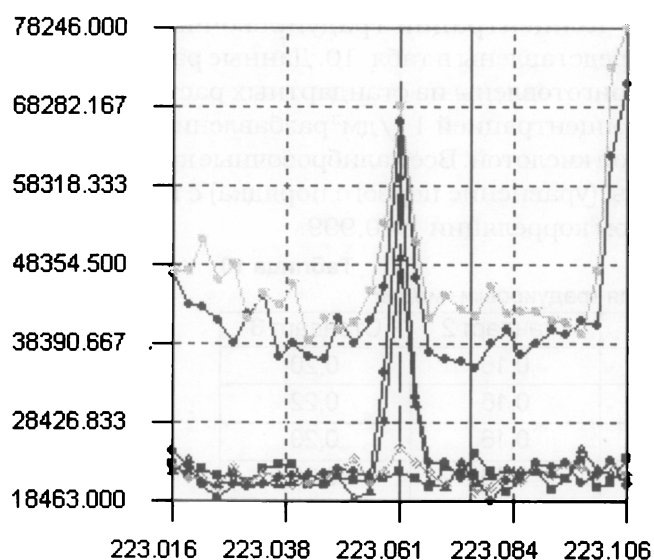


Рис.5. Профиль линии Bi 223,061 нм

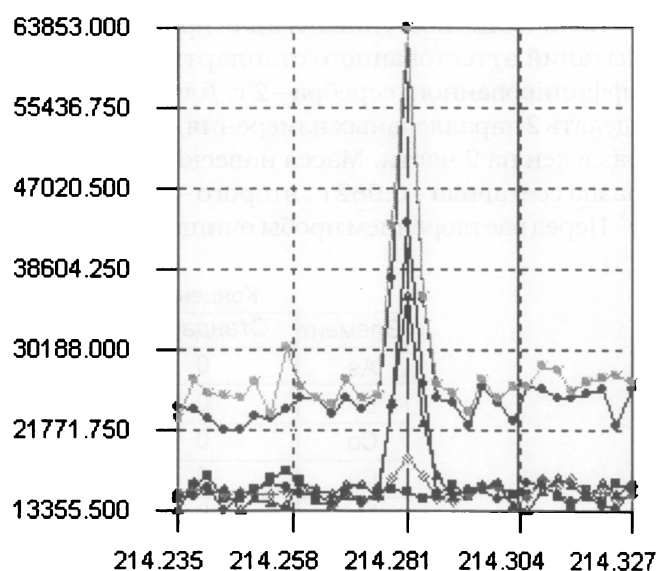


Рис.7. Профиль линии Те 214,281 нм

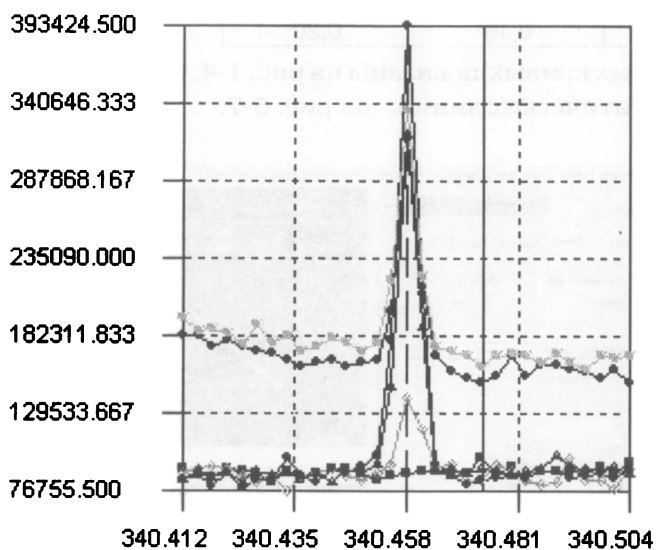


Рис.6. Профиль линии Pd 340,458 нм

Технические параметры приведены в табл. 11 и 12, параметры измерений – в табл. 13, длины волн – в табл. 14.

Таблица 11
Параметры спектрометра ULTIMA-2

Оптическая схема	Черни-Турнера
Фокусное расстояние	1 м
Переменная дисперсия	Есть
Продувка азотом	Есть
Решетка	2400 штр./мм
Спектральный порядок	2

Таблица 12

Параметры высокочастотного генератора

Тип генератора	Твердотельный
Наблюдение	Радиальное
Частота	40,68 МГц
Контроль расхода газа	Компьютерный
Контроль перистальтического насоса	Компьютерный
Охлаждение	Воздушное

Таблица 13

Параметры спектрометра

Мощность генератора	1200 Вт
Расход плазмообразующего газа	12 л/мин
Расход вспомогательного газа	0 л/мин
Расход оболочечного газа	0,2 л/мин
Расход распыляющего газа	0,7 л/мин при 3 атм.
Расход пробы	1 мл/мин
Тип распылителя	Мирамист
Тип распылительной камеры	Циклоническая
Увлажнитель аргона	Нет
Скорость насоса	20 оборот./мин

Результаты

В табл. 15 и 16 представлены результаты, полученные для двух параллельных определений образцов 1 и 2, в мг/дм³ и в г/т (1 г/т = 0,0001 %).

Чтобы проверить правильность методики, т.е.

Таблица 14

Длины волн

Элемент	Длина волны, нм
As	189,042
Bi	223,061
Co	228,616
Cu	324,754
Mn	259,373
Pb	168,155
Pb	283,306
Pd	340,458
Pt	265,945
Sb	217,581
Te	214,281
Zn	206,200
Zn	213,856

влияние основы на определение элементов-примесей, были сделаны добавки с известными концентрациями определяемых элементов (0,04 мг/дм³ каждого элемента).

Полученные данные (соотношения между найденными и расчетными концентрациями), приведенные в табл. 16 и 17, позволяют утверждать, что матричных эффектов нет. В табл. 18 представлены точностные характеристики использованной методики анализа. Объект контроля – стандартный образец аффинированного серебра.

Таблица 15

Результаты анализа образца 1

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	Массовая доля, г/т	Относительное стандартное отклонение двух параллельных результатов (RSD), %
As 189.042	0,0915	1,86	2,68
Bi 223.061	0,128	2,61	1,61
Co 228.616	0,0543	1,11	1,33
Cu 324,754	0,157	3,19	2,31
Mn 259.373	0,0277	0,56	0,33
Pb 168.155	0,156	3,17	0,71
Pb 283.306	0,183	3,72	2,46
Pd 340.458	0,0992	2,02	0,81
Pt 265.945	0,0902	1,84	1,24
Sb 217.581	0,0929	1,89	1,39
Te 214.281	0,244	4,98	1,43
Zn 206.200	0,222	4,52	0,87
Zn 213.856	0,257	5,24	1,72

Таблица 16

Результаты анализа образца 2

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	Массовая доля, г/т	Относительное стандартное отклонение двух параллель- ных результатов (RSD), %
As 189.042	0,0942	1,70	0,89
Bi 223.061	0,143	2,59	1,37
Co 228.616	0,0575	1,04	3,84
Cu 324.754	0,171	3,09	0,72
Mn 259.373	0,0667	1,21	0,44
Pb 168.155	0,134	2,42	2,61
Pb 283.306	0,155	2,81	6,46
Pd 340.458	0,105	1,91	0,20
Pt 265.945	0,106	1,92	0,62
Sb 217.581	0,0817	1,48	1,71
Te 214.281	0,274	4,96	0,50
Zn 206.200	0,180	3,25	1,51
Zn 213.856	0,228	4,13	0,95

Таблица 17

Результаты анализа образца 2 с добавкой 0,04 мг/дм³

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	Массовая доля, г/т	Относительное стандартное отклонение двух параллель- ных результатов (RSD), %	Расчетная концентрация, мг/дм ³	Извлечение, %
As 189.042	0,139	2,51	4,28	2,43	103,4
Bi 223.061	0,185	3,35	2,16	3,31	101,2
Co 228.616	0,0913	1,65	0,67	1,76	93,4
Mn 259.373	0,0972	1,76	1,29	1,93	91,1
Pb 168.155	0,162	2,93	2,23	3,15	93,1
Pb 283.306	0,181	3,27	2,13	3,53	92,7
Pd 340.458	0,137	2,48	2,21	2,63	94,3
Pt 265.945	0,140	2,53	1,62	2,64	95,9
Sb 217.581	0,112	2,02	1,83	2,20	91,9
Te 214.281	0,288	5,22	2,43	5,68	91,8
Zn 206.200	0,213	3,85	1,13	3,97	96,9
Zn 213.856	0,245	4,43	0,59	4,85	91,3

Таблица 18

Контроль точности стандартного образца аффинированного серебра

Элемент	Результаты параллельных определений, г/т		$d_x = X_{\max} - X_{\min}$	Абсолютное допускаемое расхождение методики, г/т	Заключение по результатам контроля повторяемости
	X 1	X 2			
As	1,86	1,70	0,16	1,4	норма
Bi	2,61	2,59	0,02	1,7	норма
Co	1,11	1,04	0,07	0,8	норма
Cu	3,19	3,09	0,10	2,0	норма
Mn	0,56	1,21	0,65	0,8	норма
Pb	3,17	2,42	0,75	1,9	норма
Pb	3,72	2,81	0,91	2,1	норма
Pd	2,02	1,91	0,11	1,4	норма
Pt	1,84	1,92	0,08	1,4	норма
Sb	1,89	1,48	0,41	1,2	норма
Te	4,98	4,96	0,02	3,0	норма
Zn	4,52	3,25	1,27	2,5	норма
Zn	5,24	4,13	1,11	2,75	норма

Продолжение табл. 18

Элемент	$X_{\text{ф}}, \text{г/г}$	Аттестованное значение ГСО - С, г/г	$K_x = X_{\text{ф}} - C, \text{г/г}$	$\Delta \text{ ат.}$ (Погрешность аттестации) ГСО	$K, \text{г/г}$	Заключение по результатам контроля погрешности
As	1,8	2,3	0,5	0,2	1,0	норма
Bi	2,6	2,1	0,5	0,6	1,3	норма
Co	1,1	1,4	0,3	не атт.	-	-
Cu	3,1	2,9	0,2	0,4	1,5	норма
Mn	0,9	0,8	0,1	0,4	0,7	норма
Pb	2,8	2,8	0	0,9	1,6	норма
Pb	3,3	2,8	0,5	0,9	1,7	норма
Pd	2,0	2,2	0,2	0,4	1,1	норма
Pt	1,9	2,2	0,3	0,9	1,3	норма
Sb	1,7	2,4	0,7	0,5	1,0	норма
Te	5,0	4,4	0,6	0,2	2,1	норма
Zn	3,9	5,5	1,6	1,9	2,6	норма
Zn	4,7	5,5	0,8	1,9	2,7	норма

Заклучение

Благодаря прекрасному разрешению, отличной чувствительности и очень хорошей стабильности плазмы спектрометр высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой Ultima 2 удобно использовать для анализа образцов, значительно отличающихся по составу матрицы.

Методика проста в применении, так как градуировочные растворы готовятся только на основе кислоты.

Спектрометр высокого разрешения Ultima 2 с радиальным обзором и вертикальной горелкой позволяет минимизировать матричные эффекты. Используя очень простую калибровку (без добавления основного элемента матрицы), можно анализировать практически любые сложные образцы с хорошей точностью без использования как метода внутреннего стандарта (выбор внутреннего стандарта труден), так и метода стандартных добавок.

* * * * *

APPLICATION NOTE FOR THE ANALYSIS OF THE MATRIX, ALLOYING ELEMENTS AND MICROELEMENTS IN SILVER ALLOYS AND AFFINATED SILVER

A.Cosnier, S.Velasquez, S.G.Shaglanova

In this application note the analysis of the basic component (Ag), alloying elements (Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Sn, Zn) and microelements (As, Bi, Co, Cu, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Te, Zn) is described.

Keywords: silver, silver alloys, spectrometer of high resolution